

特開平11-138725

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl.⁵B 3 2 B 27/36
27/32

識別記号

F I

B 3 2 B 27/36
27/32

C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平9-302396

(22)出願日

平成9年(1997)11月5日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 菅野 宏

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 積層シート

(57)【要約】

【課題】 廃棄物処理上問題のない素材で構成された、例えば医薬品のP T P包装等に使用される熱成形性及び防湿性を有する積層シートとして好適な材料を提供することにある。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート樹脂のエチレンジコロール成分を10～40%シクロヘキサジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂層と接着樹脂層を介してポリエチレン系樹脂層とからなる積層シートであり、該共重合ポリエステル樹脂層の厚みa [μm]と該接着樹脂層の厚みb [μm]と該ポリエチレン系樹脂層の厚みc [μm]とが、式 $50 \leq a + b + c \leq 1000$ 、かつ式 $0.5 \leq a / (a + b + c) \leq 0.95$ を満たす積層シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテフタレート樹脂のエチレングリコール成分を10～40%シクロヘキサジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂層と接着樹脂層を介して無延伸ポリエチレン系樹脂層とからなることを特徴とする熱成形性及び防湿性を有する積層シート。

【請求項2】 該共重合ポリエステル樹脂層の厚み a [μm] と該接着樹脂層の厚み b [μm] と該ポリエチレン系樹脂層の厚み c [μm] とが、式 $50 \leq a+b+c \leq 1000$ 、かつ式 $0.5 \leq a/(a+b+c) \leq 0.95$ を満たす請求項1記載の熱成形性及び防湿性を有する積層シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の属する技術分野 本発明は、例えば医薬品のPTP包装等に使用される熱成形性及び防湿性を有する積層シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱成形性及び防湿性を有する積層シートとしては、熱成形性シートの片面に塩化ビニリデンの共重合比が80～95重量%の塩化ビニリデン系共重合体エマルジョンを、固形分で3～70g/m²となるよう塗布したタイプ、又はこの各塗布面に厚みが20～70 μm になるように溶解ポリエチレンを押し出し、全体厚みが150～2000 μm となるよう固着した積層シートが知られている(特公昭49-24587号公報)。上記従来の熱成形性及び防湿性を有する積層シートは、塩化ビニリデン系共重合体によって必要な防湿性を得ると共に、塩化ビニリデン系共重合体が熱成形性に乏しいことから、基材である熱成形性樹脂シートによって塩化ビニリデン系共重合体をサポートさせることでこれを補い、全体として良好な熱成形性が得られるようにしたものである。また、上記特公昭49-24587号公報には、熱成形性樹脂シートとして、塩化ビニル樹脂シート、ポリスチレンシート、無延伸ポリプロピレンシート、セルロースアセテートシート、ポリカーボネートシート、無延伸高密度ポリエチレンシートが挙げられているが、中でも塩化ビニル樹脂シートが経済性、及び熱成形性に富むことから、現在は、硬質塩化ビニル樹脂シートを用いたものが主流となっている。

【0003】 しかしながら、硬質塩化ビニル樹脂シートに塩化ビニリデン系共重合体を積層した積層シートは多量の塩素を含んでいることから、廃棄物処理上問題があると言われている。即ち、土中に埋めると長期間のうちに分解して塩素系の有害物質(例えば発癌性の疑いのあるジクロルエチン等)を生じる恐れがあり、また焼却すると塩酸ガス等を発生するため、環境保護の観点から使用を控える傾向がある。そこで、この硬質塩化ビニル樹脂シートに代わって無延伸ポリプロピレンシートが使

用されるようになった。しかし、無延伸ポリプロピレンシートの熱収縮によるアルミニウム箔と貼り合わされた状態でカールが生じやすいとともに、透明性が低く、成型温度幅が狭くて成型性が劣るという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来のこのような問題を解決するため、鋭意検討の結果なされたもので、その目的とするところは、安価でかつ保形性に優れかつ透明性の優れた新規な積層シートを提供することにある。本発明の他の目的は、例えば医薬品のPTP包装等に使用される熱成形性及び防湿性を有する積層シートとして好適な材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明はポリエチレンテフタレート樹脂のエチレングリコール成分を10～40%シクロヘキサジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂層と接着樹脂層を介してポリエチレン系樹脂層とからなる積層シートであり、該共重合ポリエステル樹脂層の厚み a [μm] と該接着樹脂層の厚み b [μm] と該ポリエチレン系樹脂層の厚み c [μm] とが、式 $50 \leq a+b+c \leq 1000$ 、かつ式 $0.5 \leq a/(a+b+c) \leq 0.95$ を満たす積層シートである。また、本発明の積層シートが医薬品のPTP包装等に使用される熱成形性及び防湿性を有する積層シートである。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテフタレート樹脂においてエチレングリコール成分の10～40%をシクロヘキサジメタノールに置換してなるものを使用するが、エチレングリコール成分の置換量が10%未満では結晶性のために製膜時もしくはブリスター成形時の設定温度幅が狭く、白濁してしまい使用できない。逆に、エチレングリコール成分の置換量が40%を超えると引張強度と曲げ弾性率が低下し、シートの腰が弱くなり使用できない。したがって、エチレングリコール成分の置換量は10～40%が望ましい。さらに好ましいは、20～35%である。

【0007】 本発明の接着樹脂は該共重合ポリエステル樹脂層と該ポリエチレン系樹脂層を効果的に接着できるものであって、透明性及び成形性を阻害しないものであれば、基本的にいかなるものでも良く、ここで特に限定するものではない。たとえば不飽和カルボン酸またはその誘導体によって変性されたポリオレフィン系樹脂が用いられる。ここでポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などのオレフィン単重合体、エチレン、プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィンと共重合可能な炭素数2～20の α -オレフィンあるいは不飽和エステルとの共重合体などがある。この場合に用いる α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、

ペンテンー１、ヘキセンー１、４－メチルペンテンー１、オクテンー１などがあり、不飽和エステルとしては酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸プロピル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどがある。

【０００８】また、変性に用いる不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アングリカ酸などがあり、その誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩など、たとえば無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、マレイン酸モノエチルエステル、アクリルアミド、アクリル酸ナトリウムなどを挙げることができる。

【０００９】不飽和カルボン酸またはその誘導体によってポリオレフィン系樹脂を変性するには種々の方法があり、特に制限はなく、たとえば無水マレイン酸などを溶媒の存在下あるいは不存在下でラジカル開始剤を添加し加熱することにより反応を行えばよい。変性ポリオレフィン系樹脂中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は通常、０．０１～２０重量％であり、未変性のポリオレフィン系樹脂との混合物の形で用いることもできる。

【００１０】本発明のポリエチレン系樹脂としては、低密度（高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなど）、中密度及び高密度ポリエチレンのいずれも使用することができ、また、エチレン単重合体のほかに、プロピレンや、ブテンー１、ペンテンー１、３－メチルブテンー１、４－メチルペンテンー１、オクテンー１などの α -オレフィンまたは酢酸ビニルとの結晶性、低結晶性ないし非晶性ランダムまたはブロック共重合体、あるいはこれらの混合物なども使用することができる。前記共重合体においては、共重合モノマーの割合は１０モル％以下のものが好ましい。また、これらのポリエチレン系樹脂は、メルトインデックス（ＭＩ）が０．０２から５０の範囲にあり、かつ密度が０．８５０～０．９８０ｇ／ｃｍ^３の範囲にあるものが好適である。

【００１１】本発明による積層シートの総厚みは５０ μ m未満ではＰＴＰ包装等のドーム用シートとして耐ピン性などの強度が弱く使用できない。逆に１０００ μ mを超えるとフィルム全体を加熱するのが困難となりブリスター成形が難しい。したがって、該共重合ポリエチレン樹脂層の厚みを a [μ m]、該接着樹脂層の厚みを b [μ m]、該ポリエチレン系樹脂層の厚みを c [μ m]とすると、式 $50 \leq a + b + c \leq 1000$ を満足することが必要であり、さらに、式 $80 \leq a + b + c \leq 600$ を満足することが好ましい。また、該共重合ポリエチレン樹脂層の厚みが積層シートの総厚みの半分未満の

場合はブリスター成形性が悪く、さらにＰＴＰ包装容器としての膜が弱いばかりか透明性が悪く使用出来ない。逆に該共重合ポリエチレン樹脂層の厚みが積層シートの総厚みの９５％を超える場合は製膜が著しく困難になる。したがって、式 $0.5 \leq a / (a + b + c) \leq 0.95$ を満足することが必要であり、さらに、式 $0.6 \leq a / (a + b + c) \leq 0.90$ を満足することが好ましい。

【００１２】本発明の積層シートの作製方法としては、通常の共押出成形法の他、ラミネート加工に慣用されている方法、たとえばエキストルージョンラミネート、ホットメルトラミネート、ドライラミネート、ウェットラミネートなどの方法を用いることができる。このようにして得られた積層シートをＰＴＰ包装等のドーム部として使用する場合はシートの表裏は特に限定するものではなく、使用されるアルミ箔との接着性やブリスター成型加工適正のよりその都度決めることができる。

【００１３】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。共重合ポリエチレン系樹脂としてはEASTMAN CHEMICAL PRODUCT INC.製の「PETG 6763」を、接着層としては三井石油化学社製の「アドマー SF740」を、ポリオレフィン系樹脂としては住友化学社製の「スミカセン L-211（ポリエチレン系樹脂）」を用い、共押出法により製膜した。すなわち、フィードブロック法とＴダイ法を用いて３層を同時に押し出し、冷却され巻き取られた。各シートの構成内容は図１のとおりである。比較例１はカレンダーリング法によって作製された厚さ３００ μ mの硬質塩化ビニルシートである。

【００１４】得られた積層シートは以下の４項目について、３段階の判定を行った。

- (○)：問題なし Δ ：若干の不具合を生じるが使用できる \times ：不具合を生じ使用できない)
- ・成膜性：共押出法による成膜時にピンホールや厚み精度に問題なく成膜できるか。
 - ・ブリスター成形性：ＰＴＰブリスター成形した時に成形成どおりに偏肉や破れを生じずに成形できるか。
 - ・耐ピン性：ＰＴＰブリスター成形後にドーム部に充分な耐ピン性があり、実用状問題ないか。
 - ・腐敗性：焼却時に塩酸ガス等の有害なガスを発生しない。

さらに、ＪＩＳＺ０２０８に準じて測定した透湿度を防湿性の評価とした。実施例１～６及び比較例１～５の評価結果を表１に示す。

【００１５】

【表１】

No.	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
atb/c [π]	60	200	300	200	200	900	—	40	1500	200	200
a/(a+b+c)	0.8	0.8	0.8	0.6	0.95	0.8	—	0.8	0.8	0.4	0.96
成膜性	○	○	○	○	△	○	—	△	○	○	×
ブリスター成形性	○	○	○	△	○	△	○	△	×	×	○
耐ピン性	△	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
環境性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
透過率 [10 ⁻² ・24hr]	18.0	5.4	3.6	4.0	7.3	1.2	3.3	26.9	0.7	3.2	7.5

【0016】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による積層シートは成膜性及びブリスター成形性に優れ、さらに防湿性にも優れているので、特に医薬品等に使用されるPTP用ブリスター材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明による積層シートの断面構成図である。

【符号の説明】

1：共重合ポリエステル樹脂層

2：接着樹脂層

3：ポリエチレン系樹脂層

【図1】

